

# 論文審査の結果の要旨

氏名 辻 優依

高分子ゲルとは、高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成し、その内部に溶媒を吸収し膨潤した物質である。ゲルの体積が温度、溶媒、pH 等の変化に対して可逆的かつ不連続的に変化する現象（体積相転移）を利用して、高分子ゲルを人工筋肉、アクチュエータ、形状記憶材料などの高機能デバイスへ応用する研究が活発に行われている。また近年、環状ゲル、ダブルネットワークゲルなどの高い延伸性や力学強度をもつゲルが作成され、軽くて透明な新材料としての研究も盛んである。本論文では、そのような応用を目指すのではなく、モデルネットワークゲルと呼べる極めて均一で透明なゲルを作成し、それに力学変形を加えたときの構造とダイナミクスの変化を、光・X線・中性子線による散乱法を用いて研究している。

本論文は 7 章から構成されている。第 1 章は、高分子ゲルの構造と作成法に関する一般的なバックグラウンドについて、第 2 章は本論文で用いる散乱法の理論について書かれている。第 3 章からが本論文の研究成果で、第 3 章は本研究で用いる高分子ゲルの合成とその評価結果について、第 4 章は延伸したゲルの小角 X 線散乱 (SAXS) による構造解析、第 5 章は圧縮したゲルの小角中性子散乱 (SANS) による構造解析、第 6 章は圧縮したゲルの準弾性中性子散乱 (QENS) によるダイナミクスに関する結果が示されている。第 7 章は全体に関する総括である。

以後、第 3 章から 6 章についての概要と評価を述べる。第 3 章ではまず、本研究で用いたゲルが N-hydroxysuccinimidyl ester を末端にもつ 4 分子鎖 poly(ethylene glycol) と架橋剤 1,14-diamino-3,6,9,12-tetraoxatetradecane により合成されたことが述べられている。この合成はボンドパーコレーションという発想による新しいゲル化手法に基づいており、極めて均一なゲルが合成できる。実際に、ゲルの均一性と透明度は非常に高く、2 次元のレーザースペックルイメージングにより調べたところ、不均一に由来するスペックルはほとんど観測されなかった。高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のフォトンファクトリー (PF) で行われた SAXS 実験でも、不均一性に由来する小角散乱は見られなかった。以上に述べた均一なゲルの合成は、次章以降でゲルを延伸・圧縮させた際の不均一性の研究を成立させるための基礎となるものである。

第 5 章では、延伸した高分子ゲルの構造を SAXS により解析した結果について書かれている。延伸によりバタフライパターンと呼ばれる非等方的な散乱パター

ンが初めて観測された。バタフライパターンは試料の不均一によっても観測されるので、今回の結果が延伸による構造変化であることは、均一なゲルを測定することによって初めて明らかになったものである。フラクタル項とオルンシュタイン・ゼルニケ項によるフィッティングから、相関長が延伸により短くなることも分かった。

第 6 章では、圧縮した高分子ゲルの SANS 測定から、圧縮による構造の変化を解析している。実験には大強度陽子加速器施設 J-PARC の中性子散乱装置 TAIKAN が用いられている。この測定では、H 原子と D 原子の中性散乱長が大きく異なる ( $b(\text{H}) = -3.74 \text{ fm}$ 、 $b(\text{D}) = 6.67 \text{ fm}$ ) ことを利用して、ゲル内での架橋部分、高分子鎖部分の相関を別々に観測している。その結果、先に述べた SAXS 測定よりも明確に、圧縮により圧縮方向に対して 90 度の方向で架橋部分の間隔が広がることが確認された。このことは一見当然のようだが、実験で確かめられたのは初めてである。

第 7 章では、J-PARC の非弾性散乱装置 DNA による QENS 測定から、圧縮による高分子ゲルのダイナミクスの変化を調べている。試料は H 原子の大きな非干渉性散乱断面積 ( $\sigma_i = 80 \text{ barn}$ ) を活かして、架橋部分と高分子鎖部分の両方、架橋部分のみに水素原子をもつ (他は重水素置換) の 2 種類の試料を測定している。最終的に、圧縮方向でも、高分子ダイナミクスの基本であるジムモデル ( $\tau^1 \propto Q^3$ ) より運動が速くなることを明らかにした。このことは、直感的な構造変化の影響とは逆であり興味深い。高分子鎖の溶媒和構造の変化によると推察されるが、今後のこの分野の研究の先駆けとなる重要な結果と評価できる。

以上のように、本研究は物理化学としての高い価値と独創性を有する。よって、博士(理学)の学位論文としてふさわしいと認定し、審査員全員で合格と判定した。なお、本論文の第 4 章と 5 章はすでに出版されており、共同研究者らとの共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験や結果の解析を行ったので、論文提出者の寄与が十分であると判断した。